

SnO₂-TiO₂ 复合颗粒的形态结构及其光催化活性*

施利毅^{a, b**} 李春忠^b 古宏晨^b 房鼎业^c

(a. 上海大学理学院化学系 上海 200072)

(b. 华东理工大学技术化学物理研究所, c. 化工系 上海 200237)

摘要: 在气溶胶反应器中, 利用 TiCl₄ 高温氧化反应制备超细 TiO₂, 采用均匀沉淀法在 TiO₂ 表面沉积 SnO₂, 制备 SnO₂-TiO₂ 复合颗粒, 应用 TEM、EDS、XRD、BET 比表面积测试等手段对粒子进行表征, 以活性艳红 X-3B 溶液为处理对象, 考察复合颗粒的光催化活性, 结果表明 SnO₂-TiO₂ 复合颗粒的光催化活性较纯气相合成超细 TiO₂ 有较大提高, SnO₂ 最佳含量为 15.3%, SnO₂-TiO₂ 复合颗粒光催化活性的提高归因于不同能级半导体之间光生载流子的输运和分离。

关键词: 复合颗粒; 光催化氧化; 二氧化钛

中图分类号: TQ036/O643 **文献标识码:** A

1 引言

利用半导体材料的光催化技术在环境治理领域显示广阔的应用前景^[1]。TiO₂ 化学性质稳定、难溶无毒、成本低, 是理想的光催化剂, 超细 TiO₂ 可见光透过性好、紫外光吸收性强, 具有一系列优异的光电催化特性^[2, 3]。TiO₂ 超细粒子制备主要方法有液相法(如沉淀法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、微乳液法^[6]等)和气相反应法^[7]。气相反应法能直接得到锐钛矿型、金红石型或混合晶型粒子, 快速高效, 已有人利用 TiCl₄ 气相氧化法制备的超细 TiO₂, 用于光催化降解苯酚和染料废水^[8, 9], 显示较高的催化活性, 为适应光催化技术发展的需要, 有必要进一步提高其活性, 研究表明, 提高 TiO₂ 光催化活性的关键是减少光生电子与空穴复合几率^[10]。常用改性方法包括 TiO₂ 表面贵金属沉积^[11]、金属离子掺杂^[12]等, 近来还发现二元半导体材料如 TiO₂-CdS、CdS-AgI 等表现出较高的活性^[13]。但人们主要采用混合溶胶法制备二元半导体, 存在原料成本高、反应时间长等不足。

本文在气相反应器中, 利用 TiCl₄ 氧化反应制备超细 TiO₂, 采用均匀沉淀法在 TiO₂ 粒子表面沉积 SnO₂, 制备 SnO₂-TiO₂ 复合颗粒, 并研究了复合颗粒的形态结构; 以难生化降解的水溶性偶氮染料活性艳红 X-3B 溶液为处理对象, 考察 SnO₂-TiO₂ 复合颗粒的光催化活性。

2 实验部分

2.1 TiO₂ 粒子的制备

TiO₂ 制备工艺流程见文献[14], 应用刚玉反应器, 外径 4.8 cm, 内径 3.9 cm, 加热段长 95.0 cm,

* 国家九五攻关项目(96-554-02)、国家自然科学基金项目(29636010)。

** 通讯联系人, Email: qjfsly@online.sh.cn

收稿日期: 1999-08-05; 修改日期: 2000-04-18。

用高温管式炉加热,反应温度 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 。氮气经纯化器纯化后分成三路:一路以 $0.036\text{ m}^3/\text{h}$ 流量进入 TiCl_4 汽化器携带 TiCl_4 (化学纯) 蒸汽,汽化器温度为 $(80\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, TiCl_4/N_2 经电预热器预热至 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 后进入反应器;一路氮气用于调节停留时间,预热 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 后,与 TiCl_4/N_2 混合经套管喷嘴内管进入反应器,实验停留时间为 1.73 s ;还有一路氮气作为冷却气体进入反应器尾部,该气体紧贴反应器壁面运动,并形成气膜,防止粒子在反应器表面淀积;氧气预热至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后,由套管喷嘴的外管进入反应器;反应器出口物料经粒子捕集系统,实现气固分离;反应尾气中的 Cl_2 和未反应的 TiCl_4 等采用稀碱吸收。

2.2 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合颗粒的制备

采用均匀沉淀法^[5]制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合颗粒。将一定量气相合成 TiO_2 超声分散于 300 mL 浓度为 $2\times 10^{-2}\text{ mol/L}$ SnCl_4 溶液中,加入尿素,尿素浓度为 1.2 mol/L ,用盐酸 ($36\%\sim 38\%$,分析纯)调节反应液起始 pH 为 0.94 ,升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$,保温水解 4 h 后过滤(制备条件根据纯 SnCl_4 水解情况而定^[6])。所得固体经洗涤、真空干燥得水合 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末,于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h ,获得 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合颗粒,不加 TiO_2 则得纯 SnO_2 粒子。

2.3 粒子表征

水合粒子热重分析(TG)在上海分析天平厂 WRT-2 热天平上进行,差热分析(DTA)在上海天平仪器厂 CRY-1 型差热分析仪上进行;利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, D/max-RB, Japan)分析粒子晶型;产物中 SnO_2 重量百分率用 Plasma 400 电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析;利用透射电镜(TEM, Link EDS, JEM-2010, Japan)观察粒子形貌、粒子耦合状态和粒子表面成分,加速电压 200 kV ,晶格分辨率 0.14 nm ;采用比表面积测定仪(ST-03A,北京分析仪器厂)测定粒子 BET 比表面积。

2.4 光催化实验

实验原料:气相合成 TiO_2 (以 Ti-1 表示), $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 耦合粒子(以 Sn-Ti 加序号表示);纯 SnO_2 (以 Sn-1 表示); TiO_2 工业品(Degussa P25, 等效粒径 23.2 nm , 金红石含量 25%);活性艳红 X-3B 工业品,上海染料化工八厂。

光催化反应器为三层同心圆筒形玻璃容器,中间悬有 GGZ-300W 中压汞灯(上海亚明灯泡厂),内套管内通冷却水,外套管外为恒温水槽,内外套中间放置反应液。实验时先配制 2 L 浓度为 50 mg/L 的 X-3B 溶液,调节溶液起始 pH 值为 5.2 。根据各粒子比表面积,加入一定量催化剂,使溶液中粒子总表面积约为 $48\text{ m}^2/\text{L}$,超声搅拌 10 min 使催化剂分散均匀。然后将混合液加入到反应器中,继续磁力搅拌保持粒子分散均匀,控制溶液温度为 $(30\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。紫外灯经 5 min 左右预热后开始计时反应,从反应器底部布气管以 $0.14\text{ m}^3/\text{h}$ 速率通入氧气。根据反应一段时间后 X-3B 的剩余百分率,即反应后 X-3B 浓度 C 和初始浓度 C_0 之比来衡量催化剂活性。当 X-3B 浓度小于 32 mg/L 时, X-3B 溶液在最大吸收波长 536 nm 处的吸光率 A 与浓度 C 之间关系遵守朗白-比耳定律,即 $A=ebC$, 则 X-3B 剩余百分率 $C/C_0=A/A_0$ 。具体方法为:反应过程中每隔 5 min 抽取 5 mL 反应液,经 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 微孔膜过滤后,采用 Lambda2 UV-VIS 分光光度计(PE Co.)测定溶液吸光度,从而计算溶液中 X-3B 剩余百分率。

3 结果和讨论

3.1 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合颗粒的形态结构

3. 1. 1 热重-差热分析 水合 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末的 TG-DTA 分析结果如图 1 所示, 60 °C 左右的吸热峰, 是水合物脱附少量吸附水, 失重约 7.1%; 160 °C 左右的吸热峰可归因于粉末中 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 部分脱水而生成二氧化锡粉体, 失重约 6.5%。

3. 1. 2 化学组成分析 固定 SnCl_4 溶液浓度和体积, 改变 TiO_2 投入量 W_{TiO_2} , 调节耦合粒子中 SnO_2 含量 W_{SnO_2} , 结果如表 1 所示, 随着 TiO_2 投入量减少, 粒子中 SnO_2 含量增加。

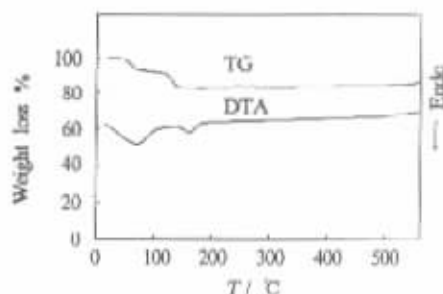


图 1 水合 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末热分析谱图
Fig. 1 Thermal analysis of hydroxide $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ powders

表 1 TiO_2 浓度对 SnO_2 含量和复合颗粒表面积的影响

Table 1 The effect of TiO_2 concentrations on SnO_2 content and surface area of composite particles

Samples	$W_{\text{TiO}_2}/\text{mg L}^{-1}$	$W_{\text{SnO}_2}/\%$	$\sigma/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Ti-1	-	0.0	16.0
Sn-Ti1	26.7	8.6	18.1
Sn-Ti2	20.0	10.4	20.4
Sn-Ti3	13.3	15.3	23.5
Sn-Ti4	10.0	19.1	25.7
Sn-Ti5	8.0	24.8	29.4
Sn-Ti6	4.7	29.6	36.5
Sn-Ti7	2.7	48.9	47.6
Sn-1	0.0	100.0	67.5

3. 1. 3 形貌分析 为了研究 SnO_2 在 TiO_2 超细颗粒上的分布情况, 采用 TEM 直接观察经超声分散后的样品, Sn-Ti3 样品 TEM 照片如如图 2 所示。

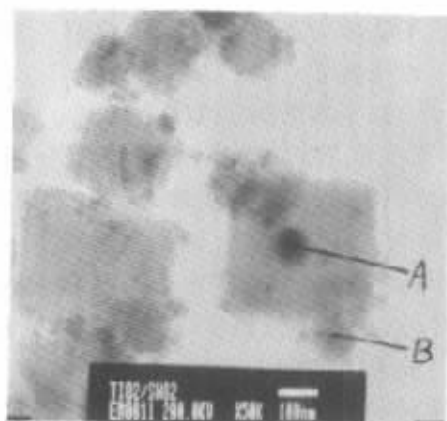
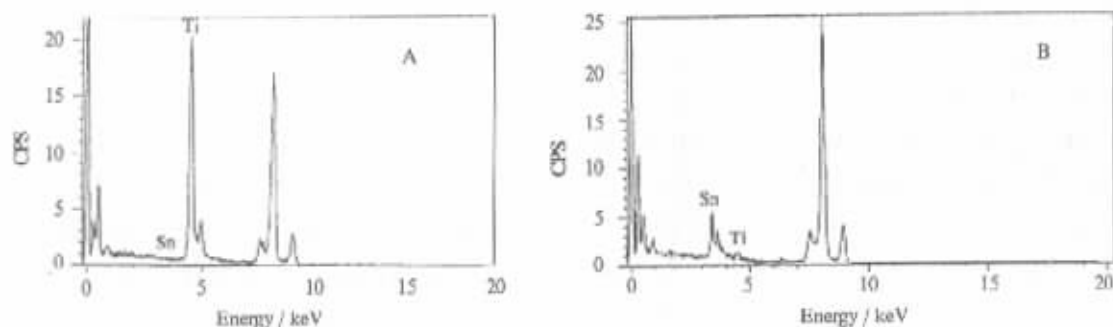


图 2 Sn-Ti3 样品 TEM 照片 (放大 50000 倍)
Fig. 2 TEM photograph of Sn-Ti3 sample ($\times 50000$)

SnO_2 以纳米晶粒形式均匀地、较紧密地附着在 TiO_2 晶粒表面。从照片上可以看出, TiO_2 平均晶粒尺寸约为 100 ~ 200 nm, SnO_2 平均晶粒尺寸约为 10 ~ 25 nm。对图中 TiO_2 晶粒中央 (A 点) 和表面 (B 点) 进行 EDS 分析, 结果分别如图 3A 和 3B 所示。 TiO_2 晶粒内部主要成分为 Ti, Sn 含量极少, 而在 TiO_2 粒子表面, Sn 含量大大超过 Ti, 说明 SnO_2 确实沉积于 TiO_2 晶粒表面。 SnO_2 含量与复合颗粒比表面积的关系如表 1 所示。随着 SnO_2 含量增加, 粒子比表面积增大。根据 TiO_2 粒径 (100 ~ 120 nm), 由式 $S_p = 6/\rho d_p^{1/3}$ 粗略计算粒子外表面积约为 7.81 ~ 15.6 m^2/g , 与实验测定值 16.0 m^2/g 基本接近, 说明高温气相合成的 TiO_2 几乎无孔, SnO_2 主要附着于 TiO_2 外表面, 由于 SnO_2 粒径小, 比表面大, 导致耦合粒子表面积增大。

3. 1. 4 晶型结构分析 气相合成 TiO_2 粒子 XRD 分析如图 4(a) 所示, 在 2 θ = 25.26° 和 27.48° 处分别为锐钛型和金红石型 TiO_2 特征衍射峰, 即样品为锐钛型和金红石型混合晶体, 其中金红石含量为 1.45%。Sn-Ti3 复合颗粒 XRD 分析如图 4(b) 所示, 除 TiO_2 衍射峰外, 还在 2 θ = 26.56°, 33.86°, 37.78°, 51.78°, 57.82° 等处出现金红石相结构 SnO_2 衍射峰, 因此, 制备的复合颗粒

图3 Sn-TiO₂样品EDS谱图Fig. 3 EDS pattern of Sn-TiO₂ sampleA. Centre of TiO₂ particle, B. Surface of TiO₂ particle

由金红石型 SnO₂ 和以锐钛矿型为主的 TiO₂ 所组成。

图5 a、b分别为单个 TiO₂ 晶粒和耦合粒子中 TiO₂ 晶粒表面电子衍射图,图5a中显示一套 TiO₂ 单晶衍射斑,经测量计算,指标化为 [215] 晶带轴,其中三个晶面分别为 R₁(120)、R₂(21 $\bar{1}$)、R₃(3 $\bar{1}\bar{1}$),图5b中除一套 TiO₂ 单晶衍射斑外,还出现一些多晶衍射环,其中3个主要衍射环半径分别为: r₁=0.58 cm, r₂=0.74 cm, r₃=1.10 cm,利用下列电子衍射的计算公式,可算出晶面间距 d:

$$rd = \lambda L \quad (1)$$

式中: λ 为测试所用的电子波长; L 为仪器底板与试样距离, $\lambda L = 19.47$, 计算结果为: d₁=0.336 nm, d₂=0.263 nm, d₃=0.177 nm。由

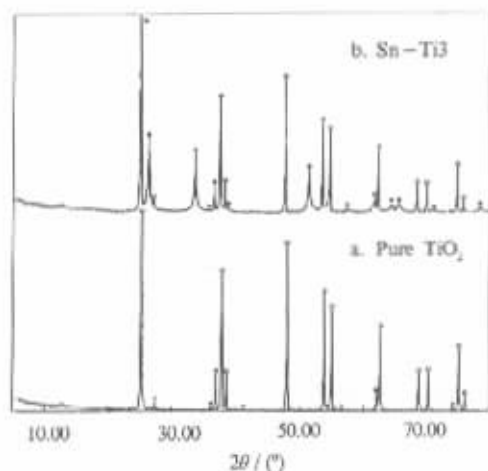


图4 样品XRD谱图

Anatase TiO₂ × Rutile TiO₂ · Rutile SnO₂

Fig. 4 XRD pattern of the samples

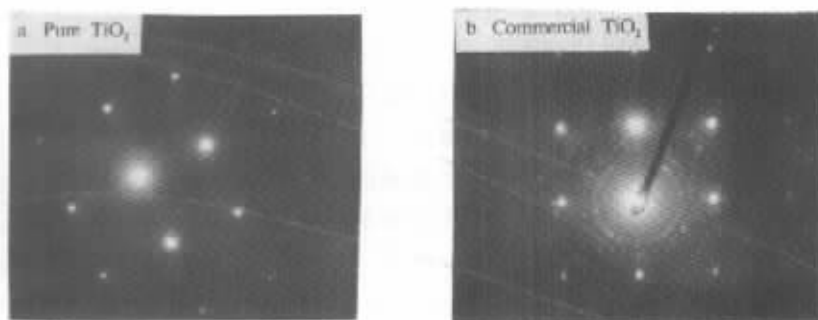


图5 颗粒电子衍射照片

Fig. 5 The electron diffraction patterns of the particle

JCPDS21-1250 可知金红石型 SnO₂(110)、(101)和(211)晶面间距分别为0.3351、0.2644、0.1765 nm,两组数据十分吻合,由电子衍射和EDS分析结果确定 TiO₂ 表面沉积为多晶态 SnO₂。

3.2 复合颗粒的光催化活性

以 Sn-Ti3、Ti-1、P25 和 Sn-1 为催化剂, 溶液 C/C_0 变化如图 6 所示. 纯 SnO_2 光催化活性最低, P25 粒子光催化活性高于 Ti-1, Sn-Ti3 催化活性最高, SnO_2 禁带宽度约为 3.8 eV (锐钛型 TiO_2 约为 3.2 eV), 激发价带电子所需光的波长较短, 约为 300 nm. 实验所用光源主谱波长约为 365 nm, 难以激发 SnO_2 价带电子^[10]; P25 粒子光催化活性高于 Ti-1. 光催化剂催化活性与粒子吸光能力、电子-空穴复合等因素密切相关. 与较大颗粒 Ti-1 相比, 纳米级 P25 吸收光能力较强, 光照产生的电子-空穴对多, 当它们被底物捕获时, 引起氧化-还原反应几率较大, 因此 P25 粒子光催化活性高于 Ti-1; Sn-Ti3 耦合粒子催化活性高于 P25 和 Ti-1. 与 Ti-1 相比, 降解染料率约提高 30%. 以 Ti-1 和不同 SnO_2 含量的耦合粒子为催化剂, 光照时间 $t=30$ min 时, X-3B 剩余百分率与 W_{SnO_2} 的关系如图 7 所示.

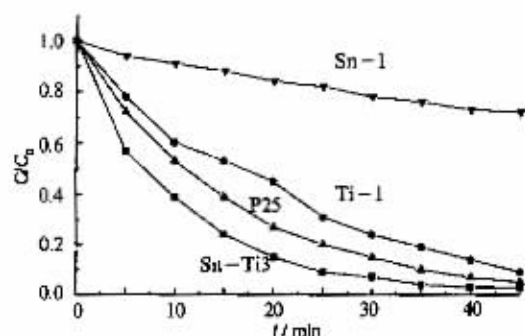


图 6 C/C_0 与反应时间的关系

Fig. 6 Relationship between C/C_0 and reaction time

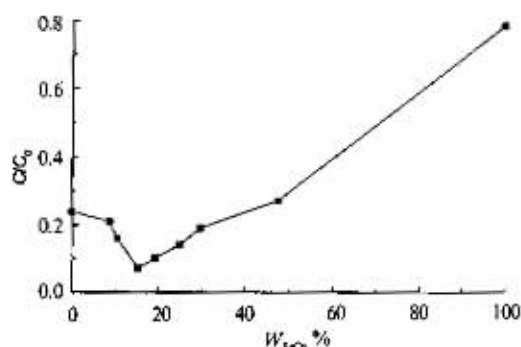


图 7 C/C_0 与 W_{SnO_2} 的关系

Fig. 7 Relationship between C/C_0 and W_{SnO_2}

当 TiO_2 表面沉积适量 SnO_2 时, 材料光催化活性随着 SnO_2 含量增加而提高, 含量为 15.3% 时, 材料光催化活性最大, 随着 SnO_2 含量继续增加, 光催化活性有所下降. 该结果表明当两种不同禁带宽度的半导体材料含量匹配时, 所组成的耦合粒子显示了比单一半导体更高的催化活性. TiO_2 (E_g 约为 3.2 eV) 可被波长短于 400 nm 的近紫外光激发, 但 SnO_2 (E_g 约为 3.8 eV) 只能被短于 300 nm 的紫外光激发. 实验采用的光源主谱波长约为 365 nm, 当照射在粒子上时, 激发 TiO_2 价带上的电子跃迁到导带上. 由于 SnO_2 导带电位 $E_{\text{CB}}=0$ eV (相对于 NHE, pH=7), 而 TiO_2 导带电位 $E_{\text{CB}}=-0.5$ eV (相对于 NHE, pH=7)^[10], 两者的差异使光生电子从 TiO_2 表面迁移到比 TiO_2 导带电位更正的 SnO_2 的导带上, 电子在 SnO_2 上的富集, 相应减少了 TiO_2 表面电子的密度, 由于电子从 TiO_2 粒子迁移到 SnO_2 上, 减少了电子和空穴在 TiO_2 表面复合的机会, 使得有更多的载流子转移给半导体表面上的吸附物种而发生氧化还原反应. 因此耦合型半导体粒子光催化活性的提高归因于不同能级半导体之间光生载流子的输运与分离. 但当 TiO_2 表面 SnO_2 含量过大时, 粒子表面被 SnO_2 覆盖, 实验采用的光源强度难以激发 SnO_2 价带电子, 导致粒子催化活性降低. 该结果与 Vinodgopal 等实验结果^[10] 基本一致, 他们采用溶胶法制备耦合 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜, 并施加一定的正向电压, 发现当 SnO_2 含量一定时, 薄膜的光催化活性得到很大提高; Gopidas 等制备耦合半导体胶体粒子如 TiO_2-CdS , $\text{CdS}-\text{AgI}$ 等^[13], 均表现高于单个半导体的光催化活性.

参 考 文 献

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671
- [2] Pelizzetti E, Minero C. *Comments Inorg. Chem.*, 1994, **15**: 297
- [3] Li Xinyong (李新勇), Li Shuben (李树本). *Advance in Chemistry* (化学进展), 1996, **8**: 231
- [4] Pei Run (裴润). Production of titania by sulfate process (硫酸法钛白生产), Chemical Engineering Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1987: 121
- [5] Pierre A C. *Ceramic Bulletin*, 1991, **70**: 1281
- [6] Shi Liyi (施利毅), Hua Bin (华彬), Zhang Jianping (张剑平). *Functional Mater.* (功能材料), 1998, **29**: 136
- [7] Kruis F E, Fissan H, Peled A. *J. Aerosol. Sci.*, 1998, **29**: 511
- [8] Fotou G P, Vernury S, Pratsinis S E. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**: 4939
- [9] Shi Liyi (施利毅), Li Chunzhong (李春忠), Fang Dingye (房鼎业), Zhang Jianping (张剑平), Zhu Yihua (朱以华), Chen Aiping (陈爱平). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1999, **14**: 717
- [10] Yue Linhai (岳林海), Xu Zhude (徐铸德). *Chem. Bull.* (化学通报), 1998, **9**: 28
- [11] Hiroshi Y, Shigeo H. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 4833
- [12] Wong W K, Malati M A. *Solar Energy*, 1986, **36**: 163
- [13] Gopidas K R, Bohorquez M, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 6435
- [14] Shi Liyi (施利毅), Li Chunzhong (李春忠), Chen Aiping (陈爱平), Zhu Yihua (朱以华), Fang Dingye (房鼎业). *J. East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 1998, **25**: 1511
- [15] Zhang Lide (张立德), Mo Jimei (牟季美). *Science of Nanomaterials* (纳米材料学), Science and Technology of Liaoning Press (辽宁科学技术出版社), Shenyang (沈阳), 1994: 76
- [16] Shi Liyi (施利毅). Synthesis and Photocatalytic Activities of Nanosized TiO_2 Particles by High Temperature Gas-Phase Reaction (高温气相合成纳米 TiO_2 颗粒及其光催化性能), Ph.D. thesis (博士学位论文), East China University of Science and Technology (华东理工大学), Shanghai (上海), 1999: 114
- [17] Akhter M K, Pratsinis S E. *J. Mater. Res.*, 1994, **9**: 1242
- [18] Bedja I, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 9182
- [19] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. *Chem. Mater.*, 1998, **8**: 2180

Morphological Structure and Photocatalytic Activities of SnO_2 - TiO_2 Composite Particles*

Shi Liyi^{a, b**} Li Chunzhong^b Gu Hongchen^b Fang Dingye^c

(a. Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200072)

(b. Institute of Technical Chemistry and Physics, c. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Ultrafine titania particles were prepared by gas-phase oxidation of titanium tetrachloride in a high temperature tubular gas-phase reactor. The homogeneous precipitation method was used to prepare SnO_2 - TiO_2 composite particles. The composite particles were characterized by TEM, EDS, XRD and BET surface area. The synthesized composite particles, pure ultrafine TiO_2 , commercial TiO_2 , and pure SnO_2 were employed for photocatalytic degradation of azo dye active red X-3B in aerated solution. The result showed that a rapid and decolorization of the azo dye was achieved, and the photoactivity of the composite particles was higher than that of the pure ultrafine TiO_2 and commercial TiO_2 , and the optimum loading of SnO_2 on TiO_2 is 15.3%. The enhanced degradation rate of X-3B using SnO_2 - TiO_2 composite particles was attributed to increased charge separation in these systems.

Key words Composite particles, Photocatalytic oxidation, Titania

* Supported by The Ninth Five-year Project of National Planning Committee No.96-554-02 and National Natural Science Foundation of China No.29636010.

** To whom correspondence should be addressed.